

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

AI

(11)Publication number : 2002-355558

(43)Date of publication of application : 10.12.2002

(51)Int.Cl.

B01J 23/89

A61L 9/00

B01D 53/86

B01J 23/52

(21)Application number : 2001-166299

(71)Applicant : NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED
INDUSTRIAL & TECHNOLOGY

(22)Date of filing : 01.06.2001

(72)Inventor : HARUTA MASAKI
UEDA ATSUSHI

(54) METHOD FOR OXIDATION REMOVAL OF FORMALDEHYDE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method which is capable of completely removing formaldehyde at a low temperature without using hazardous materials, such as ozone.

SOLUTION: The method of removing the formaldehyde in the presence of oxygen by using a catalyst containing metallic particulates and metal oxide.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-355558
(P2002-355558A)

(43) 公開日 平成14年12月10日 (2002. 12. 10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-コ-ト* (参考)
B 0 1 J 23/89		B 0 1 J 23/89	A 4 C 0 8 0
A 6 1 L 9/00		A 6 1 L 9/00	C 4 D 0 4 8
B 0 1 D 53/86		B 0 1 J 23/52	A 4 G 0 6 9
B 0 1 J 23/52		B 0 1 D 53/36	G

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2001-166299 (P2001-166299)

(22) 出願日 平成13年6月1日 (2001. 6. 1)

(71) 出願人 301021533

独立行政法人産業技術総合研究所
東京都千代田区霞が関1-3-1

(72) 発明者 春田 正毅

茨城県つくば市小野川16番地1 独立行政
法人産業技術総合研究所つくば西事業所内

(72) 発明者 上田 厚

大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 独立行
政法人産業技術総合研究所関西センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ホルムアルデヒドの酸化除去方法

(57) 【要約】

【課題】 オゾン等の有害物質を用いることなく、低温
度でホルムアルデヒドを完全に除去し得る方法を提供す
る。

【解決手段】 金微粒子及び金属酸化物を含む触媒を用
いて、酸素存在下にホルムアルデヒドを除去する方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ホルムアルデヒドを触媒の存在下に酸化して除去する方法において、触媒が下記の少なくとも 1 種であることを特徴とする方法：

(I) 粒径 10nm 以下の金粒子と、(II) 酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化マンガン、酸化鉄、酸化チタン、 AB_2O_4 (A は、Mg、Fe、Co、Ni、Cu、Mn 及び Zn を示し、B は、Al、Fe、Co 及び Ti を示す；ただし、A と B とが同一であることはない) で表されるスピネル型結晶構造の複合酸化物及び CDO_3 (C は、La、Sr 及び Ce を示し、D は、Fe、Co、Ni、Cu、Mn 及び Al を示す) で表されるペロブスカイト型結晶構造の複合酸化物からなる群から選ばれた金属酸化物の少なくとも 1 種とを含む触媒。

【請求項 2】 触媒が、金属酸化物上に金を固定化した金固定化金属酸化物からなる触媒である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】 触媒が、金固定化金属酸化物を担体に担持した触媒である請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】 担体が、アルミナ、シリカ、アルミナ-シリカ、コーゼライト、ゼオライト及び酸化チタンから選ばれる金属酸化物系担体、ステンレススチール、鉄、銅及びアルミニウムから選ばれる金属系担体の少なくとも 1 種である請求項 3 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ホルムアルデヒド (HCHO) の空気酸化除去方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、住宅内・建物内・車内等の生活空間に存在する極微量～微量の化学物質によるシックハウス症候群が注目され、その原因物質とされている HCHO の除去方法の開発が切望されている。

【0003】 HCHO の除去方法としては、吸着法と酸化法が知られている。吸着法は、HCHO を活性炭などの吸着剤に吸着させて除去する方法であり、吸着剤の交換・再生を必要とする欠点がある。

【0004】 酸化分解法は HCHO を酸化して二酸化炭素と水に変換し、無害化する方法である。この方法は HCHO を完全に除去できるという利点がある。しかし、従来から知られている白金系触媒では少なくとも 120℃ 以上の温度が必要であり、室温から 100℃ 程度の比較的低い温度で HCHO を完全には除去できない。

【0005】 従来、比較的低温度で HCHO を除去する方法として、酸化チタン等の触媒に紫外線を照射して、光による酸化分解を促進する光分解法が知られている。しかしながら、この方法は紫外線の発生光源を必要とし、処理効率が低い。

【0006】 また、高電圧放電によりオゾンを生じさせ、オゾンの強い酸化力を利用して HCHO を酸化分解するオゾン酸化法も知られている。この方法では、除去性能

を向上させるために高電圧放電が必要であり、オゾン濃度を高める必要がある。更に、オゾンは極微量でも人体に有害であるという欠点がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者は、上記した如き従来技術の問題点に鑑みて、オゾン等の有害物質を用いることなく、比較的低温度で HCHO を完全に除去する方法を見出すべく鋭意研究を重ねてきた。その結果、金属酸化物と金とからなる混合物を HCHO の除去用触媒として用いる場合には、酸素の存在下において比較的低温度で HCHO を分解除去できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

【課題を解決するための手段】 項 1. ホルムアルデヒドを触媒の存在下に酸化して除去する方法において、触媒が下記の少なくとも 1 種であることを特徴とする方法：

(I) 粒径 10nm 以下の金粒子と、(II) 酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化マンガン、酸化鉄、酸化チタン、 AB_2O_4 (A は、Mg、Fe、Co、Ni、Cu、Mn 及び Zn を示し、B は、Al、Fe、Co 及び Ti を示す；ただし、A と B とが同一であることはない) で表されるスピネル型結晶構造の複合酸化物及び CDO_3 (C は、La、Sr 及び Ce を示し、D は、Fe、Co、Ni、Cu、Mn 及び Al を示す) で表されるペロブスカイト型結晶構造の複合酸化物からなる群から選ばれた金属酸化物の少なくとも 1 種とを含む触媒。

項 2. 触媒が、金属酸化物上に金を固定化した金固定化金属酸化物からなる触媒である項 1 に記載の方法。

項 3. 触媒が、金固定化金属酸化物を担体に担持した触媒である項 2 に記載の方法。

項 4. 担体が、アルミナ、シリカ、アルミナ-シリカ、コーゼライト、ゼオライト及び酸化チタンから選ばれる金属酸化物系担体、ステンレススチール、鉄、銅及びアルミニウムから選ばれる金属系担体の少なくとも 1 種である項 3 に記載の方法。

【0009】

【発明の実施の形態】 本発明で使用する HCHO 除去用触媒は、金属酸化物と金とからなるものである。金は、粒径 10nm 程度以下の微粒子であることが必要である。金属酸化物の形状は、特に限定的ではなく、粉末状のみならず、予め成形した状態で使用したり、各種の支持体に固定化した状態で使用することが出来る。

【0010】 本発明では、金属酸化物としては、特に、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化マンガン、酸化鉄、酸化チタン等の酸化物、スピネル型結晶構造を有する AB_2O_4 (A は、Mg、Fe、Co、Ni、Cu、Mn、Zn 等、B は、Al、Fe、Co、Ti 等が例示され、A と B が同一であることはない。) で表される複合酸化物、ペロブスカイト型結晶構造を有する CDO_3 (C は La、Sr、Ce 等、D は Fe、Co、Ni、Cu、Mn、Al 等) で表される複合酸化物が好ましい。

【0011】 また、本発明では、触媒は、金属酸化物上

に金を固定化した金固定化金属酸化物であることが特に好ましい。この様に金を金属酸化物上に固定化した触媒は、金と金属酸化物との接触面積が多くなり、優れた触媒活性を発揮することが出来る。金属酸化物上に金を固定化する場合にも、金を、粒径10nm程度以下、好ましくは2～5nm程度の微粒子状にするのがよいまたこの場合にも金属酸化物の形状は特に限定的ではなく、粉末状の他、予め成形した状態で用いることや各種の支持体に固定化した状態で用いることが出来る。

【0012】金属酸化物上に金を固定化する方法は公知であり、例えば、1) 共沈法（特開昭60-238148号公報）、2) 滴下中和沈殿法（特開昭63-252908号公報）、3) 還元剤添加法（特開昭63-252908号公報）、4) pH制御中和沈殿法（特開昭63-252908号公報）、5) カルボン酸金属塩添加法（特開平2-252610号公報）、6) 析出沈殿法（特開平3-97623号公報）、7) 有機金錯体吸着法（特開平9-122478号公報）等の方法により行うことができる。

【0013】本発明触媒の製造方法において、出発物質としては、公知の方法と同様に、例えば金化合物としては塩化金酸等の金の水溶性化合物が使用でき、金属酸化物原料としては、各種金属の硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩、塩化物などが使用できる。また、上記した共沈法等による沈殿物を析出させた後、乾燥、焼成することも上記公知の方法と同様とすればよく、焼成温度も公知の焼成条件の範囲から適宜選択すればよく、通常200～600℃程度、好ましくは250～550℃程度、より好ましくは300～400℃程度が適当である。

【0014】本発明の触媒では、金の含有量は、金属酸化物と金の合計量に対して、0.1～30重量%程度、好ましくは0.1～10%程度、より好ましくは0.1～3%程度とすればよい。

【0015】本発明では、各種の形状の金属酸化物系担体又は金属系担体に上記金及び金属酸化物からなる触媒を担持させることにより、実用性が向上する。金属酸化物系担体としては、アルミナ、シリカ、アルミナ-シリカ、コーゼライト、ゼオライト、酸化チタン等を例示でき、金属系担体としてはステンレススチール、鉄、銅、アルミニウム等を例示できる。担体の形状は特に限定されず、例えば、粉末状、球状、粒状、ハニカム状、発泡体状、繊維状、布状、板状、リング状等現在触媒担体として一般に使用されている全ての形状が使用可能である。担持させるにあたっては、各種方法を採用することができ、例えば、特開平1-94945号公報に記載の方法に従って行えばよい。

【0016】本発明触媒を用いてHCHOを除去するには、

HCHO濃度、金の含有量、ガス中の共存成分等の条件にもよるが、本発明触媒とHCHOとを酸素の存在下に室温(10℃程度)～400℃程度の温度で接触させればよい。酸素濃度は特に限定的ではなく、HCHOを完全に酸化分解するための必要量以上存在すればよく、通常は、空気中で処理を行えばよい。また、他のガス成分、例えば、水素、一酸化炭素、炭化水素等の可燃性ガスが存在する場合にも同時に酸化除去できる。

【0017】

【実施例】以下、実施例を示し、本発明の特徴とするところをより一層明瞭にする。

【0018】実施例1

塩化金酸[HAuCl₄・4H₂O] 0.250g (0.000606モル)、硝酸鉄[Fe(NO₃)₃・9H₂O] 16.2g (0.040モル) 及び硝酸ニッケル[Ni(NO₃)₂・6H₂O] 5.82g (0.020モル) を600mlの蒸留水に溶解させてA液を得た。一方、炭酸ナトリウム[Na₂CO₃] 10.3g (0.0972モル) を400mlの蒸留水に溶解させてB液を得た。

【0019】上記B液中にA液を滴下し、1時間攪拌した後、得られた共沈物を十分に水洗して乾燥し、空気中で400℃で5時間焼成することにより、粒径2～5nm程度の超微粒子状の金が固定化された金固定化ニッケル鉄酸化物(本発明触媒No. 1) [Au/NiFe₂O₄、原子比Au/(Fe+Ni)=1/99] を得た。

【0020】また、上記と同様にして各種金属塩を用いて本発明触媒No. 2～9を得た。

【0021】0.260gの塩化金酸[HAuCl₄・4H₂O]を含む0.001モル水溶液に水酸化カリウム[KOH]の0.1モル水溶液を用いてpH8に調整した。この液に、50m²/gの比表面積を有する酸化チタン(P-25、日本アエロジル製) 5gを加え、1時間熟成した。

【0022】得られた触媒を水で洗浄後、400℃で5時間焼成して金固定化酸化チタン触媒(本発明触媒No. 10) [Au/TiO₂、原子比Au/Ti=1/99]を得た。

【0023】続いて、上記各触媒(No. 1～10)を70～120メッシュにふるい分けしたもの0.15gを内径8mmのガラス管に充填し、30、50、80、100℃の種々温度において、このガラス管中にHCHOを50ppm含む空気ガスを100ml/分の流量で流通させてHCHOの濃度を測定し、下記の式により、HCHOの除去率(%)を算出した。

【0024】HCHOの除去率(%)=[1- {触媒層出口のHCHO濃度(ppm)/触媒層入口のHCHO濃度(ppm)}]×100
結果を表1に示す。なお、表1には、比較のためにNiFe₂O₄(比較品1)を用いた場合の結果を併記する。

【0025】

【表1】

ホルムアルデヒドの除去率(%)

触媒		温度	30℃	50℃	80℃	100℃
No.1	Au/NiFe ₂ O ₄ (Au:Ni:Fe=1:33:66)		58	84	100	
No.2	Au/ZnFe ₂ O ₄ (Au:Zn:Fe=1:33:66)		35	67	98	
No.3	Au/MgFe ₂ O ₄ (Au:Mg:Fe=1:33:66)		42	75	100	
No.4	Au/MnFe ₂ O ₄ (Au:Mn:Fe=1:33:66)		49	81	100	
No.5	Au/CoFe ₂ O ₄ (Au:Co:Fe=1:33:66)		45	78	98	
No.6	Au/CuFe ₂ O ₄ (Au:Cu:Fe=1:33:66)		39	72	96	
No.7	Au/CoMn ₂ O ₄ (Au:Co:Mn=1:33:66)		53	79	100	
No.8	Au/CuCo ₂ O ₄ (Au:Cu:Co=1:33:66)		49	83	100	
No.9	Au/ α -Fe ₂ O ₃ (Au:Fe=1:99)		25	62	84	
No.10	Au/TiO ₂ (Au:Ti=1:99)		40	72	97	
比較品1	NiFe ₂ O ₄		0	0	20	35

【0026】以上の結果から、金を金属酸化物に固定化した触媒を用いることにより、HCHOを比較的低温で効率よく除去できることが明らかである。

【0027】また、生成した二酸化炭素の濃度を赤外式二酸化炭素計で測定したところ、除去されたHCHOの量とほぼ一致した。このことより、HCHOは二酸化炭素に転化されたことが分かる。

【0028】実施例2

200m²/gの比表面積を有する直径3mmの γ -アルミナビーズ50gに、硝酸鉄[Fe(NO₃)₃・9H₂O] 5.17gと硝酸ニッケル[Ni(NO₃)₂・6H₂O] 1.86gを溶解した水溶液を含浸させ、400℃で4時間焼成し、NiFe₂O₄を担持したアルミナビーズを得た。0.523gの塩化金酸[HAuCl₄・4H₂O]を含む0.005モル水溶液に水酸化カリウム[KOH]の1モル水溶液を用いてpH8に調整した。この液にNiFe₂O₄担持アルミナビーズを加え、1時間熟成した。

【0029】得られた触媒を水で洗浄後、400℃で5時間焼成することにより、粒径2～3nm程度の微粒子状の金が固定化された金固定化ニッケル鉄酸化物担持アルミナビーズ触媒(Au/NiFe₂O₄/アルミナビーズ、金の含有量0.5重量%、NiFe₂O₄の含有量3重量%)を得た。

【0030】上記触媒0.30gを内径12mmのガラス管に充填し、30、50、80℃の種々温度において、このガラス管にHCHOを50ppm含む空気ガスを200ml/分の流量で流通させてHCHOの濃度を測定することにより、HCHOの除去性能を求めた。結果を表2に示す。

【0031】

【表2】

ホルムアルデヒドの除去率(%)

温度(℃)	30	50	80
HCHOの除去率(%)	34	67	92

【0032】以上の結果より、実用的な形態として、金を固定化した金属酸化物をアルミナビーズに担持させた場合にも、HCHO除去触媒として実用上十分な活性を示すことが分かる。

【0033】実施例3

セル数400(400セル/平方インチ)のコーゼライト製ハニカム(5セル×5セル×長さ10cm)に、ニッケルナフテネート(5%ナフテックスニッケル、日本化学産業(株)製)と鉄ナフテネート(5%ナフテックス鉄、日本化学産業(株)製)の混合溶液(原子比Ni/Fe=1/2になるように混合)をディップコートし、乾燥後、400℃で4時間焼成し、NiFe₂O₄を担持したコーゼライトハニカムを得た。NiFe₂O₄担持量(NiFe₂O₄担持の前後におけるハニカム重量変化により算出)は2重量%であった。塩化金酸[HAuCl₄・4H₂O] 0.002モル水溶液100mlに水酸化カリウム[KOH]の0.5モル水溶液を用いてpH8に調整した。この液の2mlにNiFe₂O₄担持コーゼライトハニカムを1個加え、70℃で1時間熟成した。

【0034】得られた触媒を水で洗浄後、400℃で5時間焼成することにより、粒径2～4nm程度の微粒子状の金が固定化された金固定化ニッケル鉄酸化物担持コーゼライトハニカム触媒(Au/NiFe₂O₄/コーゼライトハニカム、金の含有量0.3重量%、NiFe₂O₄の含有量2重量%)を得た。

【0035】上記触媒1個を内径12mmのガラス管に充填し、30、50、80℃の種々温度において、このガラス管にHCHOを50ppm含む空気ガスを140ml/分の流量で流通(空

間速度20,000/時間に相当)させてHCHOの濃度を測定することにより、HCHOの除去性能を求めた。結果を表3に示す。

【0036】

【表3】

ホルムアルデヒドの除去率(%)

温度(℃)	30	50	80
HCHOの除去率(%)	42	72	98

【0037】以上の結果により、実用的な形態として、金を固定化した金属酸化物をコーゼライト製ハニカムに担持した場合にもHCHO除去触媒として実用上十分な活性を示し、HCHO除去を出来ることが分かる。

【0038】

【発明の効果】本発明の触媒によれば、オゾン等の有害物質を用いることなく、比較的低温でHCHOを容易に酸化除去できる。このため、例えば、次のような応用が可*

*能である。

【0039】1) 公害防止用触媒

各種プラントで発生する廃ガス中に含まれるHCHOを完全燃焼して廃ガスを浄化することができ、その際に発生する熱エネルギーを回収して、エネルギー効率を高めることが出来る。

【0040】2) 一般民生用利用

事業用及び家庭用に利用される調理器具、暖房器具、空気浄化器具などに利用でき、これらの器具から発生するHCHOの除去、及び壁材、合板、カーペット等の建築資材から発生し住居内及び建物内に存在するHCHOの除去に利用できる。また、自動車室内の空気浄化器具にも利用できる。

【0041】3) 高純度ガスの製造

各種高純度ガスに含まれる微量なHCHOを完全燃焼させることにより、容易に除去しやすい物質である水と二酸化炭素に変換して、更なる高純度化ができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4C080 AA07 BB02 CC02 CC12 HH05
JJ04 KK08 LL03 MM02 NN01
NN03 NN04 NN06
4D048 AA19 AB01 BA01X BA03X
BA07X BA16X BA28X BA34X
BA35X BA36X BA37X BA38X
BA41X BA42X BB01 BB02
4G069 AA02 AA03 AA08 BA01A
BA01B BA04B BA06B BA13B
BB06B BC31B BC33B BC35B
BC62B BC66B BC67B BC68B
CA01 CA07 CA11 CA17 DA06
EA02X EA19 FB08 FB09